# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

#### (43) 国際公開日 2001 年10 月25 日 (25.10.2001)

#### **PCT**

# (10) 国際公開番号 WO 01/80330 A1

(51) 国際特許分類7:

H01M 2/02, 2/26, 2/30, 10/40

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/03321

(22) 国際出願日:

2001年4月18日 (18.04.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2000-117836 2000 年4 月19 日 (19.04.2000) JP 特願2001-9706 2001 年1 月18 日 (18.01.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本 印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1 番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下力也 (YA-MASHITA, Rikiya) [JP/JP]. 宮間 洋 (MIYAMA, Hiroshi) [JP/JP]. 山田一樹 (YAMADA, Kazuki) [JP/JP]. 奥

下正隆(OKUSHITA, Masataka) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 吉武賢次、外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒 100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士 ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

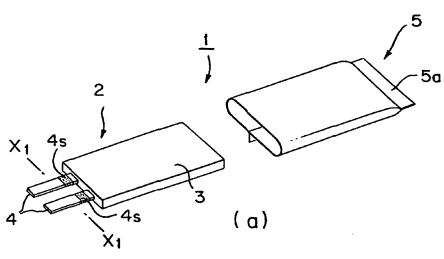
添付公開書類:

--- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BATTERY, TAB OF BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 電池、電池用タブおよびその製造方法



(57) Abstract: A lithium ion battery (1) comprises a battery body (2) with tabs (4), and a package (5) containing the battery body (2). The package (5) has a heat-sealed edge (5a). The tabs (4) has chemical conversion coating (4S) in their portions corresponding to the edge (5a).

01/80330 A1

#### (57) 要約:

リチウムイオン電池1はタブ4を有するリチウムイオン電池本体2と、リチウムイオン電池本体2を収納する外装体5とを備えている。外装体5は周縁がヒートシールにより密封されて周縁部5aを形成している。タブ4のうち少なくとも 周縁部5aに対応する部分に、化成処理層4Sが設けられている。

1

#### 明 細 書

# 電池、電池用タブおよびその製造方法

# 技術分野

本発明は、電池、電池用タブおよびその製造方法に関する。

# 背景技術

リチウムイオン電池は、リチウム 2 次電池ともいわれ、液状、ゲル状および高 分子ポリマー状の電解質を持ち、リチウムイオンの移動で電流を発生する電池で あって、正極・負極活物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。

リチウムイオン電池の用途としては、パソコン、携帯端末装置(携帯電話、PDA等)ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等に用いられる。

前記リチウムイオン電池の外装体としては、金属をプレス加工し円筒状または 直方体状等に容器化した金属製缶、あるいは、最外層アルミニウムシーラント層 から構成される多層フィルムを袋状にしたものが用いられていた。

しかるに、リチウムイオン電池の外装体として次のような問題がある。金属製缶においては、容器外壁がリジッドであるため、電池自体の形状が決められてしまう。そのため、ハード側を電池に合わせ設計するため、該電池を用いるハードの寸法が電池により決定されてしまい形状の自由度がなくなる。

そこで、積層体を袋状にして、リチウムイオン電池本体を収納するパウチタイプ、または、前記積層体をプレスしてエンボスタイプとした外装体が考えられている。このような外装体は電池を用いるハードの形状設計における自由度の制限は無くなるが、リチウムイオン電池の外装体として要求される物性・機能を、十分に満足しうる包装材料は未だ開発されていないのが現状である。外装体に要求される物性・機能とは、高度な防湿性あるいは表面絶縁性等であり、特に、防湿性は特に重要である。外装体を構成するリチウムイオン電池用包装材料としては、少なくとも、基材層、バリア層、ヒートシール層を有する積層体が考えられ、各

層の材質と各層の層間の接着強度がリチウムイオン電池の外装体としての必要な性質に影響を与えることが確認されている。例えば、バリア層とヒートシール層との接着強度が不十分であると、外部から水分の浸入の原因となる。外部から水分が浸入すると、リチウムイオン電池を形成する成分の中の電解質と前記水分とが反応してフッ化水素酸が生成し、このフッ化水素酸によりバリア層であるアルミニウム面が腐食して、バリア層とヒートシール層との間にデラミネーションが発生するという問題があり、この課題に対して種々の提案がなされている。

リチウムイオン電池本体を外装体により密封する際、リチウムイオン電池本体のタブを含む部分も確実に密封される必要がある。しかし、従来、タブ表面の腐食による剥離防止の対策はなされていなかった。そのため、長期にわたって、タブ表面が徐々に腐食して、タブにおいて、タブ部に接着される外装体のヒートシール層または接着性フィルム層が剥離して密封系が破壊されることがあった。

# 発明の開示

本発明の目的は、電池のタブが、外装体または接着性フィルムと接着している 部位において、電解質と水分により発生するフッ化水素酸により腐食されること のないタブおよび耐腐食性を有するタブの表面層の形成方法を提供することであ る。

本発明は、金属製タブを有する電池本体と、最内層としてヒートシール層を有し、電池本体をタブが突出するよう収納する外装体とを備え、外装体は周縁がヒートシールにより密封されて周縁部を形成し、タブのうち外装体の周縁部に対応する部分に化成処理層が設けられていることを特徴とする電池である。

本発明は、タブの化成処理層は、リン酸クロメート処理により形成されている ことを特徴とする電池である。

本発明は、タブの化成処理層は、フェノール樹脂を含む樹脂成分と、モリブデン、チタン、ジルコン等の金属、または金属塩とを有することを特徴とする電池である。

本発明は、タブの化成処理層は、トリアジンチオール処理により形成されていることを特徴とする電池である。

本発明は、外装体は、基材層と、接着層と、バリア層と、第1化成処理層とを 更に有することを特徴とする電池である。

本発明は、外装体は接着層とバリア層との間に設けられた第2化成処理層を更 に有することを特徴とする電池である。

本発明は、タブの外周に接着性フィルムが巻付けられていることを特徴とする 電池である。

本発明は、外装体に収納されたリチウムイオン電池本体に設けられ、外装体の ヒートシールされた周縁部から外方へ突出する金属製の電池用タブにおいて、タ ブ材と、タブ材表面であって外装体の周縁部に対応する部分に設けられた化成処 理層と、を備えたことを特徴とする電池用タブである。

本発明は、タブの化成処理層は、リン酸クロメート処理により形成されていることを特徴とする電池用タブである。

本発明は、タブの化成処理層は、フェノール樹脂を含む樹脂成分と、モリブデン、チタン、ジルコン等の金属、または金属塩とを有することを特徴とする電池用タブである。

本発明は、タブの化成処理層は、トリアジンチオール処理により形成されていることを特徴とする電池用タブである。

本発明は、電池用タブのタブ材となる金属シートを準備する工程と、金属シートをスリットしてタブ材を作製する工程と、タブ材の表裏面および側面を脱脂する工程と、タブ材の脱脂された部分に対して、リン酸塩、クロム酸、フッ化物、トリアジンチオール化合物からなる溶液を塗布する工程と、この溶液を乾燥させて化成処理層を設ける工程と、を備えたことを特徴とする電池用タブの製造方法である。

# 図面の簡単な説明

図1は本発明の第1の実施の形態による電池と、タブを有する電池本体を示す 図である。

- 図2は電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。
- 図3は電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。

- 図4は本発明の電池の外装体の構成を説明する断面図である。
- 図5は電池の外装体とタブとの間に設けられた接着性フィルムの装着方法を説明する斜視図である。
- 図6は本発明の第2の実施の形態による電池と、タブを有する電池本体を示す図である。
  - 図7は電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。
  - 図8は電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。
  - 図9は電池の外装体の構成を示す断面図である。

# 発明を実施するための最良の形態

# 第1の実施の形態

図1は、本発明による電池を示す図であり、このうち、図1(a)は電池の斜視図、図1(b)は図1(a)の $X_1$ - $X_1$ 部断面図、図1(c)は外装体内のタブを示す図、図1(d)は外装体に接着されたタブを示す図である。また、図2は、電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。図3は、電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。図4は、本発明の電池用包装材料における積層体の実施例の構成を説明する断面図である。図5(a)-(d)は、接着性フィルムを有するタブを示す図である。

電池は、電池本体を包装する外装体のタイプにより、図2に示すようなパウチタイプの電池、また、図3に示すようなエンボスタイプの電池とがある。本発明 はいずれのタイプにも適用し得るものである。

本発明における電池とは、化学的エネルギーを電気的エネルギーに変換する素子を含む物、例えば、電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、燃料電池等や、または、液体、固体コンデンサ、有機物等の誘電体を含む液体コンデンサー、固体コンデンサ、二重層コンデンサ等の電解型コンデンサ、キャパシタをいう。

電池の用途としては、パソコン、携帯端末装置(携帯電話、PDA等)、ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等に用いられる。

本実施の形態において、電池としてリチウムイオン電池について述べる。

図1に示すように、リチウムイオン電池1は、セル3と金属製タブ4を有する リチウムイオン電池本体2と、このリチウムイオン電池本体2をタブが外方へ突 出するよう収納する外装体5とを備えている。

外装体5は周縁がヒートシールにより密封されて周縁部5aを形成し、タブ4 のうち外装体5の周縁部5aに対応する部分に化成処理層4Sが設けられている。

ところで、リチウムイオン電池1は、正極集電材(アルミニウム、ニッケル) /正極活性物質層(金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリ アクリロニトリル等の高分子正極材料)/電解質層(プロピレンカーボネート、 エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチレンメチルカーボネート等のカーボ ネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質等)/負極活 性物質層(リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリル等の 高分子負極材料)/負極集電材(銅、ニッケル、ステンレス)を有しているが、 これらはセル3内に包含されるか、あるいは電解液の形で外装体5内に充てんさ れる。

上述のように外装体5はリチウムイオン電池本体2を収納した後、その周縁を密封することにより、防湿性が確保される。外装体5の最内層は、金属製タブ4と接着しやすいヒートシール層となっている。

外装体5の最内層が金属に対してヒートシール性を持たない材質を用いてもよいが、その場合には、タブの外周に金属および外装体5の最内層との双方にヒートシール性を有する接着性フィルムを設ける。

タブ4は金属製となっており、外装体5内に充てんされた電解液中に発生するフッ化水素 (HF)により表面腐食が起こり、タブ4とタブ4に接着されている外装体のヒートシール層との間で、デラミが起こり電解液が外部に漏れてしまうことも考えられる。

タブ4としては、厚さが $50\sim200\mu$ m、巾が $5\sim10\mu$ m程度であって、その材質としては、AL、Ni、Cu、SUSが考えられる。

タブ4の材質のうち、ニッケルおよびSUSは、フッ化水素酸により腐食される危険性が少なく、アルミニウムが最も腐食されやすい。

本発明者らは、タブ4に化成処理層4Sを設けることにより、リチウムイオン電池の電解質と水分との反応で生成するフッ化水素(化学式:HF)に起因するタブ4表面の溶解、腐食を防止し、かつタブ4と外装体5の最内層または接着性フィルムとの接着性(濡れ性)を向上させ、タブ4における接着力の安定化を図る課題に対して顕著な効果のあることをみいだした。

化成処理層4Sは、図1(a)または図1(b)に示すように、タブ材4Mの表面の少なくとも、外装体5の周縁部5aに対応する部位に、耐フッ化水素層を形成することにより得られる。化成処理層4Sは、外装体5を構成するリチウムイオン電池用包装材料の最内層または接着性フィルム6(図5参照)と確実にヒートシールすることができる。

耐フッ化水素層の形成は、リン酸クロム、クロム酸等を用いてリン酸クロメート処理を行なうことにより形成される。

化成処理層4Sを有するタブ4について、さらに具体的に説明する。例えば、アルミニウム等のタブ用の金属シートを最終使用巾にスリッターし、所定巾のタブ材4Mを作製する。次にタブ材4Mの表裏面側面を脱脂処理する。タブ材4Mに対する脱脂処理は、酸またはアルカリ液をコーティングしたり、酸またはアルカリ液中にタブ材4Mを浸漬することにより行うことができる。次にタブ材4M上の酸、アルカリ液を乾燥した後、クロム酸塩の液を用い金属表面を化成処理する。化成処理の方法は、前記、クロム酸塩液にタブ材4Mを浸漬する方法、タブ材4Mにクロム酸塩液を吹き付ける方法、ロールコート法を用いて、タブ材4Mにクロム酸塩液をでき付ける方法、ロールコート法を用いて、タブ材4Mにクロム酸塩液をでき付ける方法、ロールコート法を用いて、タブ材4M

タブ材4Mは、金属シートを形成する際にその表面に油性成分が付着することがある。また、タブ材4Mとして、広い巾のシートからスリッターによって、所定の巾に断裁する際に、スリッターの保護のためにオイルを用いることがある。タブ材4Mに対する脱脂は、これらの油性成分やオイルを除去するために行なわれるものである。

脱脂に用いる酸性物質としては、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、リン酸、スルファミン酸などの無機酸、クエン酸、グルコン酸、シュウ酸、酒石酸、ギ酸、ヒド

PCT/JP01/03321

ロオキシ酢酸、EDTA (エチレン・ジアミン・テトラ・アセティック・アッシド) およびその誘導体、チオグリコール酸アンモニウム等が挙げられる。

また、アルカリ性物質としては、カセイソーダ(NaOH)、ソーダ灰(Na  $2 \, {\rm CO}_3$ )、重曹(NaHCO $_3$ )、ボウ硝(Na  $2 \, {\rm SO}_4 \cdot 10 \, {\rm H}_2 \, {\rm O}$ )、セスキ 炭酸ソーダ(Na  $2 \, {\rm CO}_3 \cdot {\rm NaHCO}_3 \cdot 2 \, {\rm H}_2 \, {\rm O}$ )などのソーダ塩類、オルソケイ曹( $2 \, {\rm Na}_2 \, {\rm O} \cdot {\rm S}_1 \, {\rm O}_2$ 、水分  $1 \, {\rm O} \sim 4 \, {\rm O} \, {\rm W}$ )、メタケイ曹( $2 \, {\rm Na}_2 \, {\rm O} \cdot {\rm S}_1 \, {\rm O}_2$ 、水分  $1 \, {\rm O} \sim 4 \, {\rm O} \, {\rm W}$ )、メタケイ曹( $2 \, {\rm Na}_2 \, {\rm O} \cdot {\rm S}_1 \, {\rm O}_2$ 、水分  $1 \, {\rm O} \sim 4 \, {\rm O} \, {\rm W}$ )、スラケイ曹( $1 \, {\rm Na}_2 \, {\rm O} \cdot {\rm O}_3 \, {\rm O}_4$ )、一号ケイ曹( $1 \, {\rm Na}_2 \, {\rm O} \cdot {\rm O}_4 \, {\rm O}_4$ )、一号ケイ曹( $1 \, {\rm Na}_2 \, {\rm O} \cdot {\rm O}_4 \, {\rm O}_4$ )、ステクスののクタイクを塩、第一リン酸ソーダ( $1 \, {\rm Na}_4 \, {\rm P}_2 \, {\rm O}_4$ )、第二リン酸ソーダ( $1 \, {\rm Na}_4 \, {\rm P}_4 \, {\rm O}_4$ )、、スキサメタリン酸ソーダ( $1 \, {\rm Na}_4 \, {\rm P}_4 \, {\rm O}_4$ )、第三リン酸ソーダ( $1 \, {\rm Na}_4 \, {\rm P}_4 \, {\rm O}_4$ )、、トリポリリン酸ソーダ( $1 \, {\rm Na}_4 \, {\rm P}_4 \, {\rm O}_4$ )、第三リン酸塩類が挙げられる。

リチウムイオン電池用タブ4の製造方法について説明する。まずタブ4に用いる金属シートを所定の巾にスリッターにより裁断してタブ材4Mを作製した後、タブ材4Mに脱脂処理を施す。その後、タブ材4Mに化成処理を行う。化成処理の方法は、少なくともタブ材4Mの周縁部5aに対応する部分を処理できればよいが、浸漬法、シャワー法、ロールコート法等を用いてタブ材4Mの全周を処理することが望ましい。

リン酸クロメート処理は、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム (3) 化合物、リン酸からなる水溶液を用いる。タブ材  $4\,\mathrm{M}$ に、前記水溶液を塗布後、乾燥し、さらに、皮膜温度が  $1\,8\,0\,\mathrm{C}$ 以上となる温度条件において焼付ける。クロムの塗布量は  $8\sim1\,0\,\mathrm{mg/m^2}$  (乾燥重量) 程度が適当である。

本発明者らは、リチウムイオン電池の電解質と水分との反応により生成する、フッ化水素酸(化学式:HF)により、外装体5を構成するリチウムイオン電池用包装材料のバリア層であるアルミニウム表面の溶解、腐食、特に、表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつアルミニウム表面の接着性(濡れ性)を向上させ、積層体形成時のアルミニウムと最内層の接着力の安定化を図る課題に対して、アルミニウム表面に耐酸性皮膜の形成をすることが極めて効果的であることを見出した。さらに、タブ4においても耐フッ化水素酸皮膜か

らなる化成処理層 4 Sを設けることにより優れた性質を発現することを見出した。 脱脂処理後のタブ材 4 Mへの化成処理は、フェノール樹脂、フッ化クロム (3) 化合物、リン酸からなる水溶液を浸漬法、シャワー法、ロールコート法等 を用いてタブ材の全周に塗布乾燥し、さらに熱風、遠近赤外線の照射等により皮膜を硬化させることにより行なわれる。望ましい皮膜の塗布量は、乾燥重量として、10 mg/m²程度が望ましい。

次にリチウムイオン電池1の外装体5の材質について説明する。前記外装体5は、図4(a)に示すように、少なくとも、基材層11と、バリア層12と、ヒートシール層14とを有する積層体からなり、これらの各層間は、ドライラミネート法、サンドイッチラミネート法、押出ラミネート法、熱ラミネート法等の方法でラミネートして積層される。また、図4(b)に示すように、バリア層12とヒートシール層14との間に中間層13を設けてもよい。

基材層11は、延伸ポリエステル又はナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロン樹脂としては、ポリアミド系樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,6とナイロン6との共重合体、ナイロン6,10、ポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)等が挙げられる。

前記基材層 1 1 は、リチウムイオン電池として用いられる場合、ハード部材と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層 1 1 は 6  $\mu$  m以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては 1 2  $\sim$  2 5  $\mu$  mである。

前記基材層 1 1 は耐ビンホール性および電池の外装体 5 とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

基材層11を積層体化する場合、基材層11が2層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが6  $\mu$  m以上、好ましくは、 $12\sim25$   $\mu$  mである。基材層11を積層化する例としては、図示はしないが次の1) $\sim7$ )が挙げられる。

9

- 1)延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 2)延伸ナイロン/延伸延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性(包装機械、加工機械の中での搬送の安定性)、表面保護性(耐熱性、耐電解質性)、2次加工としてリチウムイオン電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、最外層を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコーン系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、

- 3) フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート (フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成)
- 4)シリコーン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート (シリコーン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成)
- 5)フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 6)シリコーン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 7) アクリル系樹脂/延伸ナイロン (アクリル系樹脂はフィルム状、または液状 コーティング後乾燥で硬化)

外装体5の積層体を形成する際の積層方法は、ドライラミネート法、熱ラミネート法、押出ラミネート法、サンドイッチラミネート法、共押出ラミネート法等を利用することができる。

バリア層 12は、外装体 5 を通して外部からリチウムイオン電池 1 の内部に特に水蒸気が進入することを防止するための層である。バリア層 12 としては、加工適性(パウチ化、エンボス成形)を安定化し、かつ耐ビンホール性をもたせるために厚さ 15  $\mu$ m以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、または、無機化合物、例えば酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルム等も挙げられるが、バリア層 12 としては、好ましくは 15  $\mu$ m  $\sim 80$   $\mu$ m のアルミニウムが考えられる。

リチウムイオン電池1の外装体5のタイプを図3に示すようなエンボスタイプとする際、外装体5のエンボス部7におけるクラック等の発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層12として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が0.3~9.0重量%、好ましくは0.7~2.0重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよ

WO 01/80330 PCT/JP01/03321

く、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体5をエンボスする時に側壁8の形成が容易にできることを見出した。前記鉄含有量が0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、また、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。図3(a)-(c)において、エンボスタイプの外装体5は、エンボス部7と側壁8とフランジ9とからなる外装体本体5pと、フランジ部9にヒートシールされて周縁部5aを形成する蓋体5tとを有している。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは、焼きなまし(いわゆる焼鈍処理)条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本実施例で用いられるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、焼きなましを適宜行った、柔軟性がある軟質処理品が好ましい。

また、柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工 適性 (パウチ化、エンボス適性) に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エン ボス成形時のピンホールやしわを防止するためには、焼きなましをしていない硬 質アルミニウムより多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアル ミニウムが良好である。

ところで、リチウムイオン電池1の電解質と水分とによる反応で生成する、フッ化水素(化学式:HF)により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特に表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することも考えられる。本発明者らは、これらのアルミニウムの溶解および腐食を防止し、アルミニウム表面の接着性(濡れ性)を向上させ、積層体形成時のアルミニウム12とヒートシール層14との接着力の安定化を図る課題に対して、アルミニウム12表面に耐酸性皮膜を形成した場合、接着性向上処理に顕著な効果のあることをみいだした。

図4(a)において、アルミニウム層 12のヒートシール層 14側に、耐酸性皮膜により第 1化成処理層 12 aが設けられているが、基材層 11 側に耐酸性皮膜により第 2 化成処理層 12 bを更に設けてもよい(図 4 (b))。

外装体5となるリチウムイオン電池用包装材料のヒートシール層14はヒート

シール層 1 4 同志がヒートシール性を有するとともに、タブ4を形成している金属に対してもヒートシール性を示し、かつ、内容物により変質、劣化しない材質であることが好ましい。このような材料を検討した結果、ヒートシール層 1 4 として厚さ 1 0 μ m以上、好ましくは 2 0~1 0 0 μ mであって融点 8 0 ℃以上、ビカット軟化点が 7 0 ℃以上の不飽和カルボングラフトボリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトボリプロピレン、不飽和カルボングラフトポリメチルペンテンなどの不飽和カルボングラフトボリオレフィン系樹脂、金属イオン架橋ポリエチレン、またはエチレンまたはプロピレンとアクリル酸、またはメタクリル酸との共重合物、およびこれらの変性物の少なくとも一つを含むものが良好な結果を示した。

ヒートシール層 1 4 には、金属接着性を持たないポリオレフィン等を用いることもできるが、この場合には、タブ 4 とヒートシール層 1 4 との間に不飽和カルボングラフトポリオレフィン、金属架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸、またはメタクリル酸との共重合物から形成される熱接着性フィルム 6 (厚さ 1 5 μ m 以上)を用いることによって、タブ 4 と外装体 5 とが完全に接着され、密封することができる。

タブ4への接着性フィルム6のセット方法として、図5 (a)、図5 (b)、図5 (c)に示すように、タブ4とヒートシール層14との間に、タブ4とヒートシール層14との双方に対してシール性を有する接着性フィルム6を介在させてもよいし、また、図5 (d)、図5 (e)、図5 (f)に示すように、フィルム6をタブ4の所定の位置に巻き付けても良い。

前記接着性フィルム6としては、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン、 金属架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸、またはメタク リル酸との共重合体からなるフィルム等を用いることができる。

なお、外装体5のヒートシール層14は、前記の樹脂からなる単層でもよいし、 また、前記樹脂を含む2層以上の複層としてもよい。

ヒートシール層 1 4 の不飽和カルボングラフトポリオレフィン系樹脂は、タブ4 との接着性、耐熱性、耐寒性、加工適性 (パウチ化、エンボス成形性) のいずれにも適している。ヒートシール層 1 4 の厚さが 2 0 μm未満では、タブ4をヒ

ートシールした時、その端部部分に隙間ができバリア性がなくなる。また、ヒートシール層14の厚さが $100\mu$ mを超えても、ヒートシール強度は変わらず、積層体としての厚さが増して、本発明の課題である省スペースに逆行する。

また、融点、ビカット軟化点が低い場合、耐熱性、耐寒性がなくなりヒートシール層 1 4 同士およびタブ 4 との接着強度が低下し破袋する。また、前記各種の不飽和カルボングラフトボリマーは、それぞれ単体で用いてもよいが、 2 種以上の樹脂をブレンドすることでもその性質は満足される。

本発明の積層体の前記各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品 2 次加工 (パウチ化、エンボス成形) 適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

外装体5の基材層11、バリア層12、中間層13、ヒートシール層14の各層を形成したり、各層間を積層する方法として、具体的にはTダイ法、インフレーション法、共押出し法等が考えられる。更に必要に応じて、コーティング、蒸着、紫外線硬化、電子線硬化等の方法によって2次膜を形成してもよい。

また、貼り合わせの方法としては、ドライラミネート法、押出ラミネート法、 共押出ラミネート法、熱ラミネート法等の方法を用いることができる。

前記、ドライラミネート法により貼り合わせを行う際には、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコーン系の各種接着剤16a,16b,16cを用いることができる(図4(a)(b)参照)。

また、これらの接着層16a,16b,16cに適宜、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化鉛、シアナミド鉛、ジンククロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有することを特徴とした添加剤を添加して耐薬品性、耐有機溶剤性をさらに向上させてもよい。特に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛、シアナミド鉛、ジンククロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などは電解液と水分との反応で発生するフッ化水素を吸収・吸着する効果があり、各層、特にバリア層(アルミニウム)に対するフッ化水素の腐食を防止する

WO 01/80330

13

効果がある。

また、前記押出ラミネート法を用いる場合、接着する各層間の接着力を安定化 する接着促進化方法として、各層の表面にポリエステル系、ポリエーテル系、 ウ レタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート 系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアリレート系、有機チタ ン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系、およびこれらの変性物、ま たは、混合物等の樹脂を1μm程度塗布したり、各層の表面をオゾン処理して表 面活性化処理を行ってもよい。

また、前記押出ラミネート法あるいはサーマルラミネート法により貼り合わせ る際の接着剤として不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンを用いることによ り接着性とともに耐内容物性を向上させてもよい。

#### 実施例

リチウムイオン電池タブおよびタブ材の化成処理方法について、具体的実施例 により説明する。

以下の実施例、比較例ともに共通条件は以下の通りである。

- (1) タブ4は、陽極側がニッケル、陰極側がアルミニウムとなっており、いず れも、巾8mm、長さ50mm、厚さ100μmとなっている。
- (2)パウチタイプの外装体5は、ピロータイプとし、パウチサイズは外寸で、  $hbar 60 \, \text{mm}$ 、長さ80 mmとした (シール巾はいずれも $5 \, \text{mm}$ )。
- (3) エンボスタイプの外装体5は、片面エンボスタイプとし、凹部は35mm ×50mm、凹部の深さは3.5mm、フランジ部9 (シール部) の巾は5mm とした。
- (4) 実施例におけるタブ4の脱脂処理および化成処理は、リチウムイオン電池 本体2に装着するサイズに断裁したものに対して処理した。実際の製造において は、前述のように、タブ材4Mの金属シートを裁断した長尺状態のものを用いる。 [実施例1-1] (パウチタイプ)
- 1. タブ材を 0. 1 規定の硫酸液に 1 0 秒間浸漬してから水洗いして乾燥し、フ ェノール樹脂、フッ化水クロム(3)化合物、リン酸からなる水溶液中に5秒間 浸漬して引上げ、熱風により、水分を除去した。その後遠赤外線ヒーターにより、

皮膜温度が190℃に到達するまで加熱して、リチウムイオン電池のセル端部に接合して、電池本体とした。

2. 外装体を形成する積層体は、次のようにして作成した。

アルミニウム  $20\mu$ mの片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム(厚さ  $16\mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの化成処理層に、酸変性ポリプロピレンフィルム  $50\mu$ mをドライラミネートにより貼り合わせて得られた積層体を用いてパウチ化して、外装体を得た。

3. 外装体の中に、電池本体を収納して、外装体の未シール部をタブと共にヒートシールして検体実施例1-1を得た。

[実施例1-2] (エンボスタイプ)

- 1. タブ材を1. 0規定の水酸化ナトリウム液に10秒間浸漬してから水洗いして乾燥し、フェノール樹脂、フッ化水クロム(3)化合物、リン酸からなる水溶液中に5秒間浸漬して引上げ、熱風により、水分を除去した。その後、遠赤外線ヒーターにより、皮膜温度が190℃に到達するまで加熱して、リチウムイオン電池のセル端部に接合して、電池本体とした。
- 2. アルミニウム  $4.0 \mu$ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ナイロンフィルム(厚さ  $2.5 \mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、MDPEをヒートシール層として  $3.0 \mu$ mの厚さの溶融樹脂膜として押出して、該溶融樹脂膜のアルミニウムとの ラミネート面をオゾン処理しながら、押出ラミネートして積層体とした後、MDPEの軟化点以上に加熱して得られた積層体を用いてエンボス成形し、蓋体は成形せずに所定のサイズに断裁して外装体を得た。

接着性フィルムとして酸変性LLDPE100μmを用い、この接着性フィルムによりタブを挟持した状態として、外装体のエンボス部の中に電池本体を収納して、蓋体を被覆して周縁をヒートシールして検体実施例1-2を得た。

[比較例1-1] (パウチタイプ)

1. タブ材を 0. 1 規定の硫酸液に 1 0 秒間浸漬してから水洗いして乾燥して、 リチウムイオン電池のセル端部に接合して、電池本体とした。 WO 01/80330

2. 外装体を形成する積層体は、次のようにして作成した。

アルミニウム  $20 \mu$ mの片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム(厚さ  $16 \mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの面、化成処理層に、酸変性ポリプロピレンフィルム  $50 \mu$ mをドライラミネートにより貼り合わせて得られた積層体を用いてパウチ化して、外装体を得た。

3. 外装体の中に、電池本体を収納して、外装体の未シール部をタブと共にヒートシールして検体比較例1-1を得た。

[比較例1-2] (エンボスタイプ)

- 1. タブ材を1. 0規定の硫酸液に10秒間浸漬してから水洗いして乾燥して、 リチウムイオン電池のセル端部に接合して、電池本体とした。
- 2. アルミニウム  $4.0 \mu$ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ナイロンフィルム(厚さ  $2.5 \mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、MDPEをヒートシール層として  $3.0 \mu$ mの厚さの溶融樹脂膜として押出して、該溶融樹脂膜のアルミニウムとの ラミネート面をオゾン処理しながら、押出ラミネートして積層体とした後、該積層体を、MDPEの軟化点以上に加熱して、得られた積層体を用いてエンボス成形し、蓋体は成形せずに所定のサイズに断裁して外装体を得た。

接着性フィルムとして酸変性LLDPE100μmを用い、この接着性フィルムによってタブを挟持した状態として、外装体のエンボス部の中に電池本体を収納して、蓋体を被覆して周縁をヒートシールして検体比較例1-2を得た。

#### <評価方法>

前記のようにして得られた各検体のタブを下方に向けて静置し、外装体の中に、電解液(エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート:ジメチルカーボネート=1:1:1の液に1molの6フッ化リン酸リチウムを添加)の5gを入れて、85℃、30日間の保存テストを行い、タブ部からの内容物の漏れと漏れている部位を目視によりチェックした。

#### <結果>

実施例は、いずれも、漏れはなく、タブのアルミニウムでの密封性は良好であ

った。比較例1-1は、1000検体中、2検体において、タブの陰極 (アルミニウム)から液漏れがあった。また、比較例1-2においては、1000検体中3検体に同様の漏れが発生した。

本発明によれば、タブと外装体との接着が確実となり、特に、リチウムイオン電池の構成要素である電解液成分と、外部からリチウムイオン電池内に浸入した水分との反応により生成するフッ化水素酸によるタブ表面の腐食、溶解を防止でき、タブ部での密封性が安定する。

# 第2の実施の形態

図6 (a) は、リチウムイオン電池本体および外装体の斜視図、図6 (b) は図6 (a) の $X_1$ - $X_1$ 部断面図、図6 (c) は図6 (b) の $Y_1$ 部の拡大図、図6 (d) はリチウムイオン電池本体を外装体に収納した状態の斜視図、図6 (e) は図6 (d) の $X_2$ - $X_2$ 部の断面図、図6 (f) は図6 (d) の $X_3$ - $X_3$ 部の他の断面図である。図7は、リチウムイオン電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。図8は、リチウムイオン電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。図9 (a) は、本発明の外装体を構成するリチウムイオン電池用包装材料と接着性フィルムを説明する図であって、ヒートシール前の外装体と、接着性フィルムと、タブの位置関係を片側のみ示す図であり、図9 (b) は図9 (a) に示す位置関係を両側において示す断面図である。

図6乃至図9に示す第2の実施の形態において、図1乃至図5に示す第1の実施の形態と同一部分には同一符号を付して詳細な説明は省略する。

リチウムイオン電池1は、リチウムイオン電池本体2を包装する外装体5のタイプにより、図7に示すようなパウチタイプのリチウムイオン電池、また、図8に示すようなエンボスタイプのリチウムイオン電池とがある。本発明はいずれのタイプにも適用し得るものである。

外装体 5 に収納されたリチウムイオン電池本体 2 はその周縁を密封して周縁部 5 a を形成することにより、防湿性が付与される。金属製タブ4においても密封シール性が必要であり、そのため、図9に示すように外装体 5 となるリチウムイオン電池用包装材料積層体 1 0 のヒートシール層 1 4 は金属接着性を有する。し

かし、金属に対して接着性を示す樹脂は、加工適性に劣ることがあり、また、そのコストも高いので、ヒートシール層 1 4 は、汎用されているポリオレフィン系の樹脂とし、該ヒートシール層 1 4 とタブ4 との間に、金属とリチウムイオン電池用包装材料のヒートシール層 1 4 との双方にヒートシール性を有する接着性フィルム 6 を介し、ヒートシールされ溶着することが一般的である。

タブ4は金属製となっているため、内容物である電解液中に発生するフッ化水素 (HF)により表面腐食が起こり、タブ4とタブ4に接着されているヒートシール層14との間で、デラミが起こり電解液が外部に漏れてしまうことも考えられる。

タブ4としては、厚さが $50\sim2000\mu$ m、巾が $2.5\sim20$ mm程度であって、その材質としては、AL、Cu (Niメッキを含む) およびNi等が考えられる。

タブ4の材質のうち、ニッケルは、フッ化水素酸により腐食される危険性が少なく、アルミニウムが最も腐食されやすい。

さらに、本発明者らは、タブ4に化成処理層4Sを設けることにより、リチウム電池の電解質と水分との反応で生成するフッ化水素(化学式:HF)に起因するタブ4表面の溶解、腐食を防止し、かつタブ4と外装体5の最内層または接着性フィルムとの接着性(濡れ性)を向上させ、タブ4における接着力の安定化を図る課題に対して顕著な効果のあることをみいだした。

化成処理層(以下、耐フッ化水素層と記載することがある)4Sは、図6(a)または図6(c)に示すように、タブ材4Mの表面の少なくとも、外装体5の周縁部5aに対応する部位に耐フッ化水素層を形成することにより得られる。耐フッ化水素層4Sの形成は、例えば、リン酸クロム、クロム酸等を用いてリ

化成処理層 4 S を有するタブ 4 について、さらに具体的に説明する。本発明者らは、本発明の課題に対して効果を奏する化成処理層として、前記クロメート処理の他、少なくともフェノール樹脂を含む樹脂成分と、モリブデン、チタン、ジルコン等の金属、または金属塩とを含む化成処理層が同様の効果があることを見出した。また、トリアジンチオール処理により形成された化成処理層も同様に耐

ン酸クロメート処理を行なうことにより形成される。

フッ化水素性を示すことを見出した。

その処理方法としては、例えば、クロメート処理の場合には、アルミニウム等のタブ用の金属シートを最終使用巾にスリッターしてタブ材4Mを作製し、このタブ材4Mの表裏面および側面を脱脂処理する。タブ材4Mに対する脱脂処理は、有機溶剤、界面活性剤、酸またはアルカリ液をコーティングまたは浸積することにより行うことができる。有機溶剤、界面活性剤、酸、アルカリ液を乾燥した後、クロム酸塩の液を用い金属表面を化成処理する。化成処理の方法は、前記、クロム酸塩液にタブ材4Mを浸積する方法、タブ材4Mにクロム酸塩液を吹き付ける方法、ロールコート法を用いて、タブ材4Mにクロム酸塩液をコートする等の方法が考えられ、タブ材4Mにクロム酸塩液を塗布乾燥して、タブ材4Mの表裏面および側面を化成処理する。

リチウムイオン電池用タブ材4の製造方法について説明する。まずタブ4に用いる金属シートを所定の巾にスリッターにより載断してタブ材4Mを作製した後、脱脂処理を施す。その後、タブ材4Mに化成処理を行う。化成処理の方法は、少なくともタブ材4Mの周縁部5aに対応する部分を処理できればよいが、浸積法、シャワー法、ロールコート法等を用いてタブ材の全周4Mを処理することが望ましい。

リン酸クロメート処理は、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム (3) 化合物、リン酸からなる水溶液を用いる。タブ材  $4\,\mathrm{M}$ に、前記水溶液を塗布後、乾燥し、さらに、皮膜温度が  $1\,8\,0\,\mathrm{C}$ 以上となる温度条件において焼付ける。クロムの塗布量は  $1\,\mathrm{C}\,1\,0\,\mathrm{m}\,\mathrm{g}/\mathrm{m}^2$  (乾燥重量) 程度が適当である。

本発明者らは、リチウムイオン電池の電解質と水分との反応により生成する、フッ化水素酸(化学式:HF)により、外装体5を構成するリチウムイオン電池用包装材料のバリア層であるアルミニウム表面の溶解、腐食、特に、表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつアルミニウム表面の接着性(濡れ性)を向上させ、積層体形成時のアルミニウムと最内層の接着力の安定化を図る課題に対して、アルミニウム表面に耐酸性皮膜の形成をすることが極めて効果的であることを見出した。さらにタブ4においても耐フッ化水素酸皮膜からなる化成処理層4Sを設けることにより優れた性質を発現することを見出した。

すなわちリチウムイオン電池のタブ材 4 Mとなる金属シートを最終使用巾にスリッターしてタブ材 4 Mとする。次にタブ材 4 Mの表裏面および側面を脱脂した後、フェノール樹脂、フッ化クロム (3) 化合物、リン酸からなる水溶液を浸積法、シャワー法、ロールコート法等を用いてタブ材の全周に塗布乾燥し、さらに熱風、遠赤外線の照射等により皮膜を硬化させて化成処理層 4 Sを形成する。望ましい皮膜の塗布量は、乾燥重量として、10 mg/m²程度が望ましい。

なおリチウムイオン電池のタブ材 4 Mとなる金属シートを最終使用巾にスリッターしてタブ材 4 Mとし、タブ材 4 の表裏面および側面を脱脂した後、少なくともフェノール樹脂を含む樹脂成分と、モリブデン、チタン、ジルコン等の金属、または金属塩とを含む化成処理剤液を用い浸積法、シャワー法、ロールコート法等を用いてタブ材 4 Mの全周に塗布乾燥し、さらに熱風、遠赤外線の照射等により皮膜を硬化させて化成処理層 4 Sを形成してもよい。望ましい皮膜の塗布量は、乾燥重量として、10 mg/m²程度が望ましい。

さらにリチウムイオン電池のタブ材4Mとなる金属シートを最終使用巾にスリッターしてタブ材4Mとし、タブ材4の表裏面および側面を脱脂した後、トリアジンチオールを含む処理液を用い電解重合することでトリアジンチオール皮膜を形成して化成処理層4Sを設けてもよい。

次にリチウム電池1の外装体5の材質について説明する。外装体5は、図9 (a)に示すように、少なくとも、基材層11と、アルミニウムからなるバリア層12と、ヒートシール層14とを有する積層体10からなり、これらの各層間は、ドライラミネート法、サンドイッチラミネート法、押出ラミネート法、熱ラミネート法等の方法でラミネートして積層される。また、図9 (b)に示すように、積層体10のバリア層12とヒートシール層14との間に中間層13を設けてもよい。

基材層 1 1 は、リチウムイオン電池として用いられる場合、ハード部材と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層 1 1 は 6  $\mu$  m以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては 1 2  $\sim$  3 0  $\mu$  m である。

基材層は耐ビンホール性および電池の外装体 5 とした時の絶縁性を向上させる ために、積層化することも可能である。

- 1)延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 2)延伸ナイロン/延伸延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性(包装機械、加工機械の中での搬送の安定性)、表面保護性(耐熱性、耐電解質性)、2次加工としてリチウムイオン電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、最外層を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコーン系樹脂層、またはこれらのブレンド物からなる樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、

- 3)フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート(フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成)
- 4)シリコーン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート(シリコーン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成)
- 5) フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 6)シリコーン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 7) アクリル系樹脂/延伸ナイロン (アクリル系樹脂はフィルム状、または液状 コーティング後乾燥で硬化)
- 8) アクリル系樹脂+ポリシロキサングラフト系アクリル樹脂/延伸ナイロン (アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化)

外装体積層体 1 0 を形成する際の積層方法は、ドライラミネート法、熱ラミネート法、押出ラミネート法、サンドイッチラミネート法、共押出ラミネート法等を利用することができる。

#### 実 施 例

リチウムイオン電池タブおよびタブ材の化成処理方法について、具体的実施例 により説明する。 以下の実施例、比較例ともに共通条件は以下の通りである。

- (1) タブ4は、陽極側がニッケル、陰極側がアルミニウムとなっており、いずれも、巾 $8\,\mathrm{mm}$ 、長さ $5\,0\,\mathrm{mm}$ 、厚さ $1\,0\,0\,\mu\mathrm{m}$ となっている。
- (2) パウチタイプの外装体 5 は、ピロータイプとし、パウチサイズは外寸で、0 mm、長さ 0 mmとした(シール巾はいずれも 0 mm)。
- (3) エンボスタイプの外装体 5 は、片面エンボスタイプとし、凹部は  $3.5 \, \text{mm}$  ×  $5.0 \, \text{mm}$ 、凹部の深さは  $3..5 \, \text{mm}$ 、フランジ部 9 (シール部) の巾は  $5 \, \text{mm}$  とした。
- (4) 実施例におけるタブ4の脱脂処理および化成処理は、リチウムイオン電池 本体2に装着するサイズに断載したものに対して処理した。実際の製造において は、前述のように、タブ材4Mの金属シートを載断した長尺状態のものを用いる。 [実施例2-1] (パウチタイプ)
- 1. タブ材を 0. 1 規定の硫酸液に 1 0 秒間浸積してから水洗いして乾燥し、フェノール樹脂、フッ化水クロム (3) 化合物、リン酸からなる水溶液中に 5 秒間浸積して引上げ、熱風により、水分を除去した。その後、遠赤外線ヒーターにより、皮膜温度が 1 9 0 ℃に到達するまで加熱して、リチウムイオン電池のセル端部に接合して、電池本体とした。
- 2. 外装体を形成する積層体は、次のようにして作成した。

アルミニウム  $20 \mu$ mの片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム(厚さ  $16 \mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの化成処理層に、酸変性ポリプロピレンフィルム  $50 \mu$ mをドライラミネートにより貼り合わせて得られた積層体を用いてパウチ化して、外装体を得た。

3. 外装体実施例の中に、電池を収納して、外装体の未シール部をタブと共にヒートシールして検体実施例 2-1を得た。

[実施例2-2] (エンボスタイプ)

1. タブ材を1. 0規定の水酸化ナトリウム液に10秒間浸積してから水洗いして乾燥し、フェノール樹脂、フッ化水クロム(3)化合物、リン酸からなる水溶液中に5秒間浸積して引上げ、熱風により、水分を除去した。その後、遠赤外線

ヒーターにより、皮膜温度が190℃に到達するまで加熱して、リチウムイオン 電池のセル端部に接合して、電池本体とした。

2. アルミニウム 4.0  $\mu$ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ナイロンフィルム(厚さ 2.5  $\mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂(厚さ 1.5  $\mu$ m)として、プロピレンフィルム(密度 0.9 2.1、厚さ 3.0  $\mu$ m)をサンドイッチラミネートして一次積層体とした。一次積層体を、熱風により酸変性ポリプロピレン樹脂の軟化点以上の温度に加熱して二次積層体とした後、エンボス成形して、成形しない二次積層体を蓋材として外装体を得た。

接着性フィルムとして酸変性ポリプロピレン100μmを用い、この接着性フィルムによってタブを挟持した状態として、外装体のエンボス部の中に電池本体を収納して、蓋体を被覆して周縁をヒートシールして検体実施例2-2を得た。 [実施例2-3] (パウチタイプ)

- 1. タブ材をアセトン中に10秒間浸積してから乾燥し、フェノール樹脂、アクリル樹脂、フッ化水素と(1)モリブデン、(2)チタン、(3)ジルコンの金属を含む3種類の溶液にそれぞれ浸積し、皮膜温度が180℃に到達するまで加熱して、リチウムイオン電池のセル端部に接合してモリブデンに対応する電池本体(1)を、チタンに対応する電池本体(2)と、ジルコンに対応する電池本体(3)とを得た。
- 2. 外装体を形成する積層体は、次のようにして作成した。

アルミニウム  $20 \mu$ mの片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム(厚さ  $16 \mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの化成処理層に、酸変性ポリプロピレンフィルム  $50 \mu$ mをドライラミネートにより貼り合わせて得られた積層体を用いてパウチ化して、外装体を得た。

3. 外装体の中に、電池本体(1)(2)(3)を収納して、外装体の未シール 部をタブと共にヒートシールして検体実施例 2-3 を得た。

[実施例2-4] (エンボスタイプ)

1. タブ材をアセトン中に10秒間浸積してから乾燥し、フェノール樹脂、アク

リル樹脂、フッ化水素と(1)モリブデン、(2)チタン、(3)ジルコンの金属を含む3種類の溶液にそれぞれ浸積し、皮膜温度が180℃に到達するまで加熱して、リチウムイオン電池のセル端部に接合して、モリブデンに対応する電池本体(1)と、チタンに対応する電池本体(2)と、ジルコンに対応する電池本体(3)とを得た。

2. アルミニウム 4 0 μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ナイロンフィルム(厚さ 2 5 μm)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、MDPEをヒートシール層として 3 0 μmの厚さの溶融樹脂膜として押出して、該溶融樹脂膜のアルミニウムとの ラミネート面をオゾン処理しながら、押出ラミネートして積層体とした後、MDPEの軟化点以上に加熱して得られた積層体を用いてエンボス成形し、蓋体 は成形せずに所定のサイズに断載して外装体を得た。

接着性フィルムとして酸変性LLDPE100μmを用い、この接着性フィルムによって挟持した状態として、外装体のエンボス部の中に電池本体(1)(2)(3)を収納して、蓋体を被覆して周縁をヒートシールして検体実施例2-4を得た。

[実施例2-5] (パウチタイプ)

- 1. タブ材を 0. 1 規定の硫酸液に 1 0 秒間浸積してから水洗いして乾燥し、トリアジンチオール処理液内で電解メッキ処理を行い、リチウムイオン電池のセル端部に接合して、電池本体とした。
- 2. 外装体を形成する積層体は、次のようにして作成した。

アルミニウム  $20 \mu$ mの片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム(厚さ  $16 \mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの面、化成処理層に、酸変性ポリプロピレンフィルム  $50 \mu$ mをドライラミネートにより貼り合わせて得られた積層体を用いてパウチ化して、外装体を得た。

1. 外装体の中に、電池本体を収納して、外装体の未シール部をタブと共にヒートシールして検体実施例 2-5を得た。

[実施例2-6] (エンボスタイプ)

- 1. タブ材を 0. 1 規定の硫酸液に 1 0 秒間浸積してから水洗いして乾燥し、トリアジンチオール処理液内で電解メッキ処理を行い、リチウムイオン電池のセル端部に接合して、電池本体とした。
- 2. アルミニウム  $4.0~\mu$ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ナイロンフィルム(厚さ  $2.5~\mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、MDPEをヒートシール層として  $3.0~\mu$ mの厚さの溶融樹脂膜として押田して、該溶融樹脂膜のアルミニウムとの ラミネート面をオゾン処理しながら、押出ラミネートして積層体とした後、MDPEの軟化点以上に加熱してえらたれ積層体を用いてエンボス成形し、蓋体 は成形せずに所定のサイズに断載してから外装体を得た。

接着性フィルムとして酸変性LLDPE100μmを用い、この接着性フィルムによりタブを挟持した状態として、外装体のエンボス部の中に電池本体を収納して、蓋体を被覆して周縁をヒートシールして検体実施例2-6を得た。

[比較例2-1] (パウチタイプ)

- 1. タブ材を 0. 1 規定の硫酸液に 1 0 秒間浸積してから水洗いして乾燥して、リチウムイオン電池のセル端部に接合して、電池本体とした。
- 2. 外装体を形成する積層体は、次のようにして作成した。

アルミニウム  $20 \mu$ mの片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム(厚さ  $16 \mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの面、化成処理層に、酸変性ポリプロピレンフィルム  $50 \mu$ mをドライラミネートにより貼り合わせて得られた積層体を用いてパウチ化して、外装体を得た。

3. 外装体の中に、電池本体を収納して、外装体の未シール部をタブとともにヒートシールして検体比較例2-1を得た。

[比較例2-2] (エンボスタイプ)

- 1. タブ材を0. 1規定の硫酸液に10秒間浸積してから水洗いして乾燥して、リチウムイオン電池のセル端部に接合して、電池本体とした。
- 2. アルミニウム  $4.0 \mu m$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延

伸ナイロンフィルム(厚さ $25\mu$ m)をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、MDPEをヒートシール層として $30\mu$ mの厚さの溶融樹脂膜として押田して、該溶融樹脂膜のアルミニウムとのラミネート面をオゾン処理しながら、押出ラミネートして積層体とした後、該積層体を、MDPEの軟化点以上に加熱して、得られた積層体を用いてエンボス成形し、蓋体は成形せずに所定のサイズに断載して外装体を得た。

3.接着性フィルムとして酸変性LLDPE100μmを用い、この接着性フィルムによりタブを挟持した状態として、外装体のエンボス部の中に電池本体を収納して、蓋体を被覆して周縁をヒートシールして検体比較例2-2を得た。

#### <評価方法>

WO 01/80330

前記のようにして得られた各検体のタブを下方に向けて静置し、外装体の中に、電解液(エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート:ジメチルカーボネート =1:1:1の液に1molo6フッ化リン酸リチウムを添加)の5gを入れて、85  $\mathbb{C}$ 、30日間の保存テストを行い、タブからの内容物の漏れと濡れている部位を目視によりチェックした。

#### <効果>

実施例は、いずれも、濡れはなく、タブのアルミニウムでの密封性は良好であった。比較例2-1は、1000検体中、400検体において、タブの陰極(アルミニウム)から液漏れがあった。また、比較例2-2においては、1000検体中500検体に同様の漏れが発生した。

本発明によれば、リチウムイオン電池の他部の表面に化成処理層を設けることによって、タブと外装体との接着が確実となり、特に、リチウムイオン電池の構成要素である電解液成分と、外部からリチウムイオン電池内に浸入した水分との反応により生成するフッ化水素酸によるタブ表面の腐食、溶解を防止でき、タブ部での密封性が安定する。

#### 請求の範囲

1. 金属製タブを有する電池本体と、

最内層としてヒートシール層を有し、電池本体をタブが突出するよう収納する 外装体とを備え、

外装体は周縁がヒートシールにより密封されて周縁部を形成し、

タブのうち外装体の周縁部に対応する部分に化成処理層が設けられていること を特徴とする電池。

- 2. タブの化成処理層は、リン酸クロメート処理により形成されていることを特徴とする請求項1記載の電池。
- 3. タブの化成処理層は、フェノール樹脂を含む樹脂成分と、モリブデン、 チタン、ジルコン等の金属、または金属塩とを有することを特徴とする請求項1 記載の電池。
- 4. タブの化成処理層は、トリアジンチオール処理により形成されていることを特徴とする請求項1記載の電池。
- 5. 外装体は、基材層と、接着層と、バリア層と、第1化成処理層とを更に 有することを特徴とする請求項1記載の電池。
- 6. 外装体は接着層とバリア層との間に設けられた第2化成処理層を更に有することを特徴とする請求項5記載の電池。
- 7. タブの外周に接着性フィルムが巻付けられていることを特徴とする請求項1記載の電池。
- 8. 外装体に収納された電池本体に設けられ、外装体のヒートシールされた 周縁部から外方へ突出する金属製の電池用タブにおいて、

タブ材と、

タブ材表面であって外装体の周縁部に対応する部分に設けられた化成処理層と、 を備えたことを特徴とする電池用タブ。

- 9. タブの化成処理層は、リン酸クロメート処理により形成されていることを特徴とする請求項8記載の電池用タブ。
  - 10. タブの化成処理層は、フェノール樹脂を含む樹脂成分と、モリブデン、

チタン、ジルコン等の金属、または金属塩とを有することを特徴とする請求項8記載の電池用タブ。

- 11. タブの化成処理層は、トリアジンチオール処理により形成されていることを特徴とする請求項8記載の電池用タブ。
  - 12. 電池用タブのタブ材となる金属シートを準備する工程と、

金属シートをスリットしてタブ材を作製する工程と、

タブ材の表裏面および側面を脱脂する工程と、

タブ材の脱脂された部分に対して、リン酸塩、クロム酸、フッ化物、トリアジンチオール化合物からなる溶液を塗布する工程と、

この溶液を乾燥させて化成処理層を設ける工程と、

を備えたことを特徴とする電池用タブの製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/8

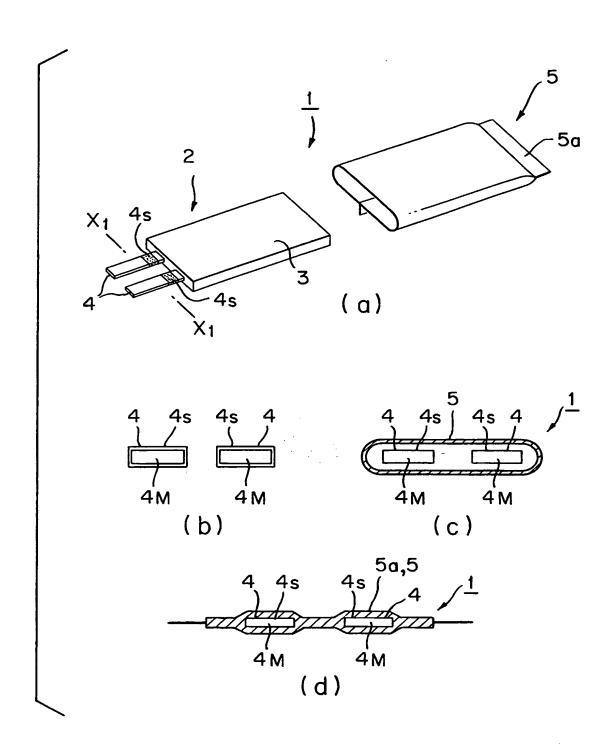


FIG. I

THIS PAGE BLANK (USPTO)

WO 01/80330 PCT/JP01/03321

2/8

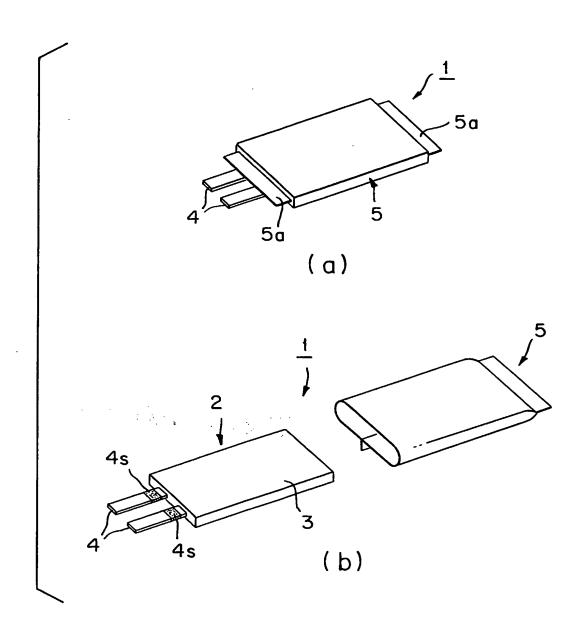
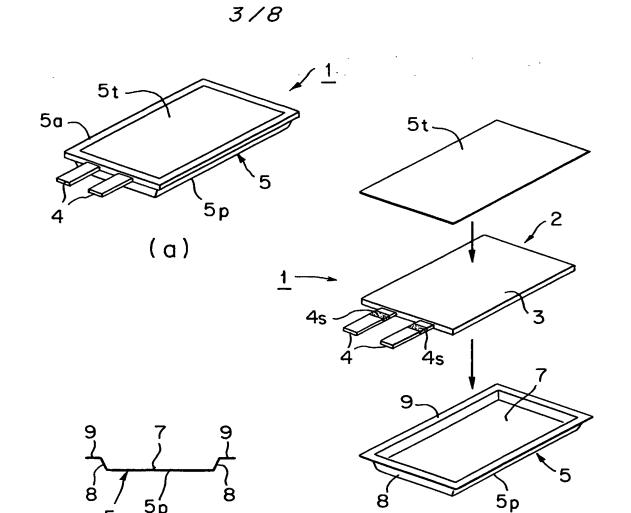


FIG. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

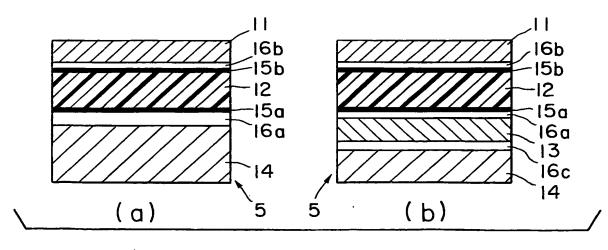
WO 01/80330 PCT/JP01/03321



F1G. 3

(b)

(c)



F1G. 4

WO 01/80330 PCT/JP01/03321

4/8

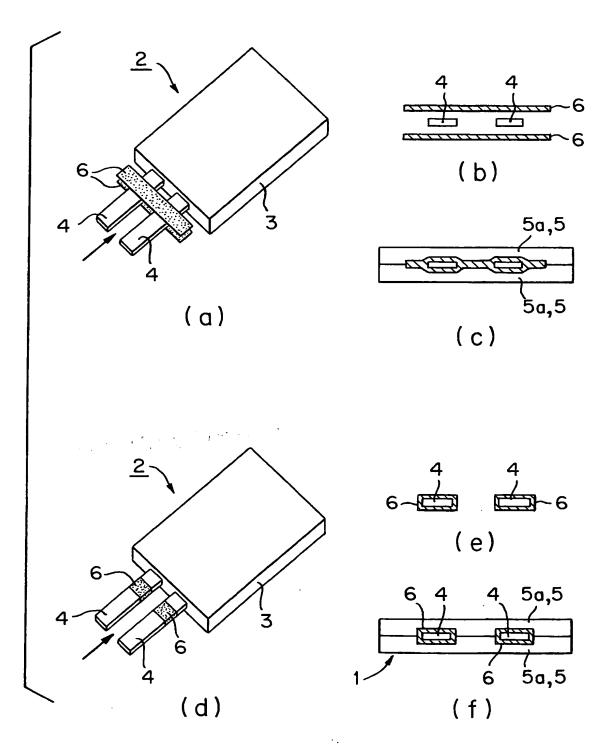


FIG. 5

WO 01/80330 PCT/JP01/03321



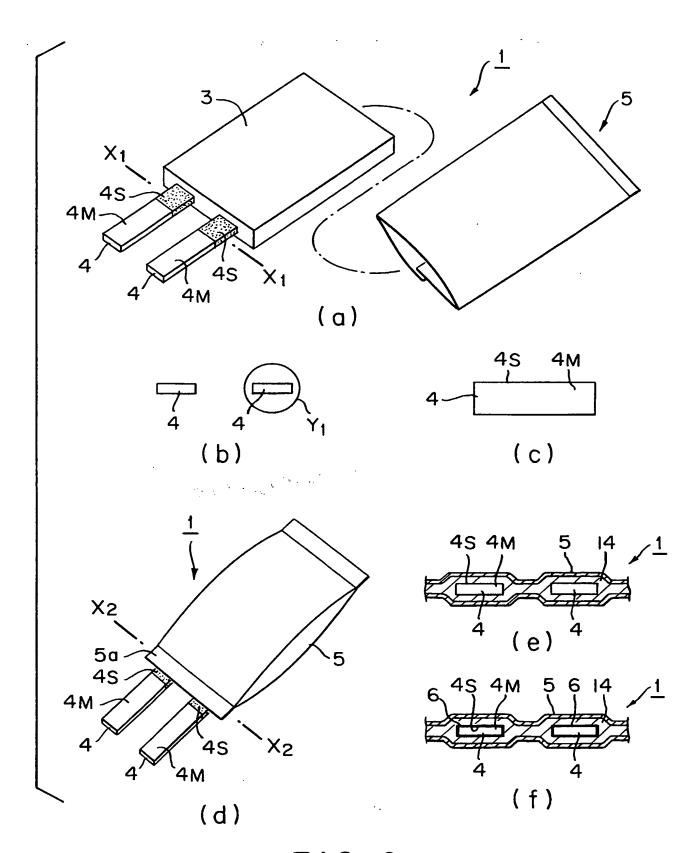
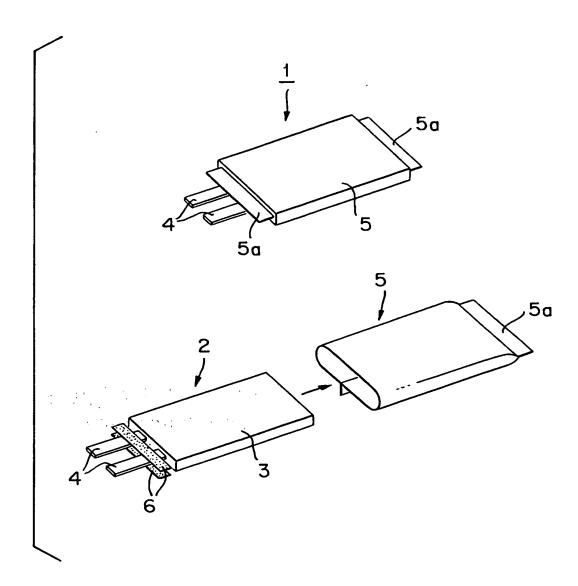


FIG. 6

WO 01/80330 PCT/JP01/03321

6/8



F1G. 7

WO 01/80330 PCT/JP01/03321

7/8

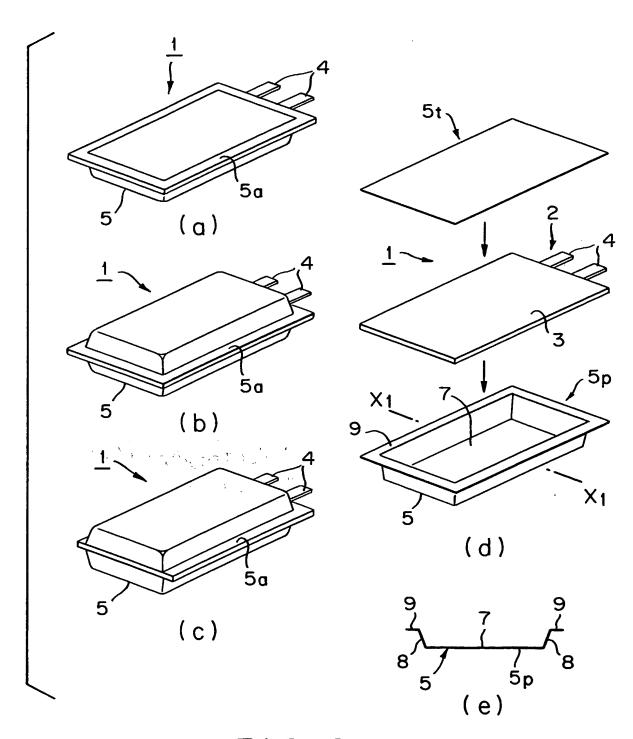
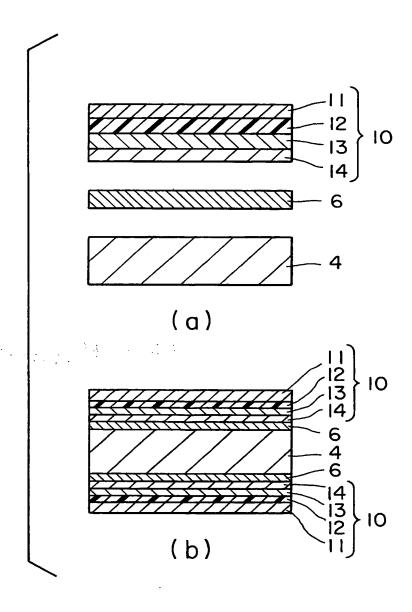


FIG. 8

WO 01/80330 PCT/JP01/03321

8/8



F I G. 9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01M 2/02, 2/26, 2/30, 10/40			
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both na	ational classification and IPC	
B. FIELDS	S SEARCHED		
	ocumentation searched (classification system followed .Cl <sup>7</sup> H01M 2/02, 2/26, 2/30, 10/		
Jits Koka	tion searched other than minimum documentation to the Buyo Shinan Koho 1926-1996 Li Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001	Toroku Jitsuyo Shinan K Jitsuyo Shinan Toroku K	oho 1994-2001 oho 1996-2001
Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	ne of data base and, where practicable, sear	rch terms used)
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.
EX	JP 2001-155713 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 1,2,7-9 08 June, 2001 (08.06.01), Claims 1 to 12; Par. Nos. 0004, 0021, 027, etc. (Family: none)		
. PX	JP 2001-84993 A (AT Battery K.K.), 30 March, 2001 (30.03.01), Claims 1 to 19; Par. No. 0013, etc. (Family: none)		
PΧ	JP 2001-59187 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 1-11 06 March, 2001 (06.03.01),		1-11
	Claims 1 to 6; Par. Nos. 0006 to 0017, 027, etc. (Family: none)		
X Y	JP 10-312788 A (Ricoh Company,	Ltd.),	1,2,7,8,9 3-6 10 11
A	24 November, 1998 (24.11.98), Claims 1 to 7; Par. Nos. 0007, 0021, etc. 12 (Family: none)		
	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
	categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the inter priority date and not in conflict with the	
considered to be of particular relevance understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention can			erlying the invention laimed invention cannot be
"L" docume			
special	special reason (as specified) considered to involve an inventive step when the document is		
means "P" docume	means combination being obvious to a person skilled in the art		
	Date of the actual completion of the international search 11 July, 2001 (11.07.01)  Date of mailing of the international search report 24 July, 2001 (24.07.01)		
	nailing address of the ISA/ unese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile N.		Telephone No.	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03321

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	JP 11-5061 A (NKK Corporation), 12 January, 1999 (12.01.99), Claims 1 to 7, etc. (Family: none)	3,10
Y	JP 11-269659 A (NKK Corporation), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims 1 to 7, etc. (Family: none)	3,10
Y	JP 61-223062 A (Toa Denka K.K.), 03 October, 1986 (03.10.86), Claim 1, etc. (Family: none)	4,11
Y	JP 54-159346 A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 17 December, 1979 (17.12.79), Claim 1, etc. (Family: none)	4,11
Y	JP 10-237047 A (Toa Denka K.K.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims 1 to 6, etc. (Family: none)	4,11
Y	JP 2000-67823 A (Nippon Foil MFG Co., Ltd.), 03 March, 2000 (03.03.00), Claims 1 to 5, etc. (Family: none)	5,6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl'. H01M 2/02, 2/26, 2/30, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl'. H01M 2/02, 2/26, 2/30, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案

1926-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2001年

日本国登録実用新案公報日本国実用新案登録公報

1994-2001年1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

	ると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EΧ	JP 2001-155713 A, (藤森工業株式会社), 8.6月.2001 (08.06.01) 請求項1-12, 段落0004, 0021, 027等(ファミリーなし)	1, 2, 7-9
РХ	JP 2001-84993 A, (株式会社エイ・ティーハ*ッテリー), 30.3月.2001 (30.03.01) 請求項1-19, 段落0013等 (ファミリーなし)	1,8
PΧ	JP 2001-59187 A, (大日本印刷株式会社), 6.3月.2001 (06.03.01) 請求項1-6, 段落0006-0017, 027等(ファミリーなし)	1-11

#### ✓ C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.07.01

国際調査報告の発送日

24.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員) 植 前 充 司 4X 9445

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*		関連する
X Y A	JP 10-312788 A, (株式会社リコー), 24.11月.1998 (24.11.98) 請求項1-7, 段落0007, 0021等 (ファミリーなし)	請求の範囲の番号 1,2,7,8,9 3-6,10,11 12
Y	JP 11-5061 A, (日本鋼管株式会社), 12.1月.1999(12.01.99) 請求項1-7等 (ファミリーなし)	3, 10
Y	JP 11-269659 A, (日本鋼管株式会社), 5. 10月. 1999(05. 10. 99) 請求項1-7等 (ファミリーなし)	3, 10
Y	JP 61-223062 A, (有限会社東亜電化), 3. 10月. 1986 (03. 10. 86) 特許請求の範囲第1項等 (ファミリーなし)	4, 11
Y	JP 54-159346 A, (東京芝浦電気株式会社), 17. 12月. 1979 (17. 12. 79) 特許請求の範囲第1項等 (ファミリーなし)	4, 11
Y	JP 10-237047 A, (有限会社東亜電化), 8.9月.1998 (08.09.98) 請求項1-6等 (ファミリーなし)	4, 11
Y	JP 2000-67823 A, (日本製箔株式会社), 3.3月.2000(03.03.00) 請求項1-5等 (ファミリーなし)	5, 6

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 130997-719	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知権 及び下記5を参照すること			
国際出願番号 PCT/JP01/03321	国際出願日 (日.月.年) 18.04.01 <b>優先日</b> (日.月.年)	19.04.00		
出願人 (氏名又は名称) 大日本印刷を	<b>扶</b> 式会社			
国際調査機関が作成したこの国際調査 この写しは国際事務局にも送付される	至報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に役 5。	的出願人に送付する。		
この国際調査報告は、全部で3	ページである。	•		
□ この調査報告に引用された先行打	<b>技術文献の写しも添付されている。</b>			
	(ほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を れた国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。	行った。		
b. この国際出願は、ヌクレオチ この国際出願に含まれる書	ベスはアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき 面による配列表	国際調査を行った。		
□ この国際出願と共に提出さ	れたフレキシブルディスクによる配列表			
出願後に、この国際調査機	関に提出された書面による配列表			
出願後に、この国際調査機	関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表			
	る配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超	える事項を含まない旨の陳述		
■ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。				
2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第1欄参照)。				
3. 発明の単一性が欠如している(第Ⅱ欄参照)。				
4. 発明の名称は 🗸 出版	<b>頂人が提出したものを承認する。</b>	:		
□ 次(	こ示すように国際調査機関が作成した。	· · ·		
5. 要約は 🗸 出版	 頂人が提出したものを承認する。			
国	α欄に示されているように、法施行規則第47条(PCΤ 際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告σ 国際調査機関に意見を提出することができる。			
6. 要約書とともに公表される図は、 第 1 a 図とする。	<b>頂人が示したとおりである。</b> □	なし		
□ 出版	<b>頁人は図を示さなかった。</b>			
本国	図は発明の特徴を一層よく表している。			

# A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl'. H01M 2/02, 2/26, 2/30, 10/40

#### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl'. H01M 2/02, 2/26, 2/30, 10/40

#### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案

1926-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2001年

日本国登録実用新案公報

1994-2001年

日本国実用新案登録公報

1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C.	関連すると認められる文献
$\sim$ .	

引用文献の カテゴリー*	3と 節の 54 に 3 文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
ΕX	JP 2001-155713 A, (藤森工業株式会社), 8.6月.2001(08.06.01) 請求項1-12, 段落0004, 0021, 027等(ファミリーなし)	1, 2, 7-9
PΧ	JP 2001-84993 A, (株式会社エイ・ティーハ*ッテリー), 30.3月.2001 (30.03.01) 請求項1-19, 段落0013等 (ファミリーなし)	1,8
PΧ	JP 2001-59187 A, (大日本印刷株式会社), 6.3月.2001(06.03.01) 請求項1-6, 段落0006-0017, 027等(ファミリーなし)	1-11

#### ✓ C欄の続きにも文献が列挙されている。

#### | | パテントファミリーに関する別紙を参照。

### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

#### 国際調査を完了した日

11.07.01

国際調査報告の発送日

24.07.01

4 X

9445

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員) 植 前 充 司

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

	国際調査報告   国際出願番号 PCT/JP0	1/03321
C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 10-312788 A, (株式会社リコー), 24.11月.1998(24.11.98) 請求項1-7, 段落0007, 0021等 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8, 9 3-6, 10, 11 12
Y	JP 11-5061 A, (日本鋼管株式会社), 12.1月.1999(12.01.99) 請求項1-7等 (ファミリーなし)	3, 10
Y	JP 11-269659 A, (日本鋼管株式会社), 5.10月.1999(05.10.99) 請求項1-7等 (ファミリーなし)	3, 10
Y	JP 61-223062 A, (有限会社東亜電化), 3.10月.1986(03.10.86) 特許請求の範囲第1項等 (ファミリーなし)	4, 11
Y	JP 54-159346 A, (東京芝浦電気株式会社), 17.12月.1979(17.12.79) 特許請求の範囲第1項等 (ファミリーなし)	4, 11
Y	JP 10-237047 A, (有限会社東亜電化), 8.9月.1998(08.09.98) 請求項1-6等 (ファミリーなし)	4, 11
Y	JP 2000-67823 A, (日本製箔株式会社), 3.3月.2000(03.03.00) 請求項1-5等	5, 6
	(ファミリーなし)	

# PATENT COOPERATION TREATY

To:

#### From the INTERNATIONAL BUREAU

#### PCT

#### **NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY**

(PCT Rule 24.2(a))



YOSHITAKE, Kenji **Kyowa Patent & Law Office** Room 323, Fuji Bldg. 2-3, Marunouchi 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 **JAPON** 

Date of mailing (day/month/year) 21 May 2001 (21.05.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 130997-719	International application No. PCT/JP01/03321

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. (for all designated States except US) YAMASHITA, Rikiya et al (for US)

International filing date

18 April 2001 (18.04.01) 19 April 2000 (19.04.00)

Priority date(s) claimed

18 January 2001 (18.01.01)

Date of receipt of the record copy by the International Bureau

04 May 2001 (04.05.01)

List of designated Offices

EP:AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR

National :CA,CN,KR,US

#### ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

time limits for entry into the national phase

confirmation of precautionary designations

requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau f WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer:

Shinji IGARASHI

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

### PATENT COOPERATION TREATY

To:

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

PATENT

AUG - 6, 2001

RECEIVED

YOSHITAKE, Kenji Kyowa Patent & Law Office Room 323, Fuji Bldg. 2-3, Marunouchi 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 JAPON

IMPORTANT NOTIFICATION
nternational filing date (day/month/year) 18 April 2001 (18.04.01)
Priority date (day/month/year) 19 April 2000 (19.04.00)

- DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. et al
- 1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- 2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- 3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- 4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
19 Apri 2000 (19.04.00)	2000-117836	JP	29 June 2001 (29.06.01)
18 Janu 2001 (18.01.01)	2001-9706	JP	29 June 2001 (29.06.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

David MALEK



Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

### PATENT COOPERATION TREATY

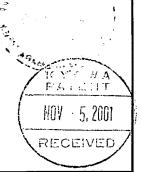
## **PCT**

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
YOSHITAKE, Kenji
Kyowa Patent & Law Office
Room 323, Fuji Bldg.
2-3, Marunouchi 3-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005



Date of mailing (day/month/year)

25 October 2001 (25.10.01)

Applicant's or agent's file reference 130997-719

IMPORTANT NOTICE

**JAPON** 

International application No. PCT/JP01/03321

International filing date (day/month/year) 18 April 2001 (18.04.01)

Priority date (day/month/year) 19 April 2000 (19.04.00)

Applicant

DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. et al

 Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice: KR.US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CA,CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 25 October 2001 (25.10.01) under No. WO 01/80330

#### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

#### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.91.11



特許協力条約に基づく国際出願願書 原本(出願用) - 印刷日時 2001年04月18日 (18.04.2001) 水曜日 09時57分31秒

	Terror de de 27 7 Ins	<del></del>
0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号.	
		PCT
0-2	国際出願日	
		18, 4, 01
0-3	(受付印)	
0-4	1.1%-15 DOM /00 /101	T
0-4	様式-PCT/R0/101	
	この特許協力条約に基づく国際	
0-4-1	出願願書は、	DOT FACY Vancium 2 01
0-4-1	右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.91
		(updated 01.01.2001)
0-5	申立て	
	出願人は、この国際出願が特許 協力条約に従って処理されるこ	
	協力条約に従って処理されるこ	
	とを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理	日本国特許庁(RO/JP)
	官庁	
0-7	出願人又は代理人の書類記号	130997-719
1	発明の名称	電池、電池用タブおよびその製造方法
11	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である(applicant only)
11-2	右の指定国についての出願人で	米国を除くすべての指定国 (all designated States
	ある。	except US)
II-4ja	名称	
II-4en		大日本印刷株式会社
	Name	DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.
II-5ja	あて名:	162-8001 日本国
		東京都 新宿区
	•	市谷加賀町一丁目1番1号
II-5en	Address:	1-1, Ichigaya-kaga-cho 1-chome,
		Shinjuku-ku, Tokyo 162-8001
		Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
11-7		
	住所(国名)	日本国 JP
111-1	その他の出願人又は発明者	Library I was a statement and a second secon
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である(applicant and inventor)
111-1-2	右の指定国についての出願人で	米国のみ (US only)
	ある。	
	氏名(姓名)	山下 カ也
III-1-4en	Name (LAST, First)	YAMASHITA, Rikiya
III-1-5ja	あて名:	162-8001 日本国
		東京都 新宿区
		大小部 利伯伦
		市谷加賀町一丁目1番1号
		大日本印刷株式会社内
111-1-5en	Address:	c/o Dai Nippon Printing Co., Ltd.,
	·	1-1, Ichigaya-kaga-cho 1-chome,
		Shinjuku-ku, Tokyo 162-8001
		Japan
III-1-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-1-7		
111-1-1	住所(国名)	<u>日本国 JP</u>

特許協力条約に基づく国際出願願書 原本(出願用) - 印刷日時 2001年04月18日 (18.04.2001) 水曜日 09時57分31秒

	The second secon	
T11-2	その他の出願人又は発明者	TAXES   TAXES   TAXES   Constitute   and inventor)
111-2-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
111-2-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ(US only)
III-2-4ja	氏名(姓名)	宮間洋
	Name (LAST, First)	MIYAMA, Hiroshi
	あて名:	162-8001 日本国
	Address:	東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 c/o Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1, Ichigaya-kaga-cho 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8001 Japan
111-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
111-2-7	住所(国名)	日本国 JP
T11-3	その他の出願人又は発明者	
111-3-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である(applicant and inventor)
111-3-2	右の指定国についての出願人で	米国のみ(US only)
111-3-4 ia	ある。  氏名(姓名)	山田 一樹
	Name (LAST, First)	YAMADA, Kazuki  162-8001 日本国
111-2-5Ja	あて名:	102-000  日本国
111-3-5en	Address:	東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 c/o Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1, Ichigaya-kaga-cho 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8001 Japan
111-3-6	国籍(国名)	日本国 JP
111-3-7	住所(国名)	日本国 JP
111-4	その他の出願人又は発明者	
III-4-1	この個に記載した者は	出願人及び発明者である(applicant and inventor)
111-4-2	右の指定国についての出願人で	米国のみ(US only)
	ある。	
	氏名(姓名)	奥下 正隆
	Name (LAST, First)	OKUSHITA, Masataka
111-4-5ja	あて名:	162-8001_日本国
III-4-5en	Address:	東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 c/o Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1, Ichigaya-kaga-cho 1-chome, Shin, juku-ku, Tokyo 162-8001
111-4-6	日体 (日々)	Japan 日本国 IP
III-4-6 III-4-7	国籍(国名)	
111-4-1	住所(国名)	日本国_JP

IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のなる	
	のあて名	代理人(agent)
	する。	
IV-1-1ja	氏名(姓名)	吉武  賢次
IV-1-1en IV-1-2ja	Name (LAST, First)	YOSHITAKE, Kenji
1V-1-2Ja	あて名:	100-0005 日本国
IV-1-2en	Address:	東京都 千代田区 丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Kyowa Patent & Law Office, Room 323, Fuji Bldg., 2-3, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan
IV-1-3	電話番号	03-3211-2321
1V-1-4	ファクシミリ番号	03-3211-1386
IV-1-5	電子メール	kyowa@magical3.egg.or.jp
TV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)
IV-2-1ja	氏名	永井 浩之; 岡田 淳平
IV-2-1en	Name(s)	NAGAI, Hiroshi; OKADA, Junpei
V-1	国の指定	ITD. AT DE QUELT ON DE DY EC ET ED CD CD TE IT III
A-1	広域特許  (他の種類の保護又は取扱いを	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR
	求める場合には括弧内に記載す	及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国で
	[る。)	ある他の国
V-2	国内特許	CA CN KR US
	(他の種類の保護又は取扱いを  求める場合には括弧内に記載す	
V-5	る。) 指定の確認の宣言	
	出願人は、上記の指定に加えてて、規則4.9(b)の規定に基づららの規定に基づららの規定に基づららいの規定に基めている。 特許協力条約のも指定を国の行っただし、V-6欄に示した国のられるにした。 定を除く。出願人は、これのらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日か	
	ら15月が経過する前にその確認 がなされない指定は、この期間	
	がなされない指定は、この期間 の経過時に、出願人によって取	
	り下げられたものとみなされる	
	ことを宣言する。	
V-6	指定の確認から除かれる国	なし(NONE)
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主 張	
VI-1-1	先の出願日	2000年04月19日 (19.04.2000)
VI-1-2		特願2000-117836
VI-1-3	国名	日本国 JP
	先の国内出願に基づく優先権主	
	張 先の出願日	2001年01月18日(18.01.2001)
- 1		2001年07月18日(18.01.2001) 特願2001-9706
	国名	日本国 JP
	<del></del>	LITE VI

日本国特許庁(ISA/JP) 特定された国際調査機関(ISA) VII-1 添付された電子データ VIII 照合欄 VIII-1 願書 5 VIII-2 明細書 25 請求の範囲 VIII-3 130997.txt VIII-4 要約 VIII-5 図面 8 VIII-7 41 合計 添付された電子データ 添付 添付書類 手数料計算用紙 VIII-8 別個の記名押印された委任状 VIII-9 フレキシブルディスク VIII-16 PCT-EASYディスク 納付する手数料に相当す VIII-17 その他 る特許印紙を貼付した書面 要約書とともに提示する図の番号 1(a) VIII-18 VIII-19 国際出願の使用言語名: 日本語(Japanese) 1X-1 提出者の記名押印 吉武 賢次 IX-1-1 氏名(姓名) 1X-2 提出者の記名押印 IX-2-1 <u> 永井 浩之</u> 氏名(姓名) 提出者の記名押印 1X-3 IX-3-1 岡田 淳平 氏名(姓名) 受理官庁記入欄 国際出願として提出された書類 の実際の受理の日 10-1 10-2 図面: 10-2-1 受理された 10-2-2 不足図面がある 国際出願として提出された曹類を補完する曹類又は図面であってその後期間内に提出されたも 10-3 のの実際の受理の日(訂正日) 特許協力条約第11条(2)に基づ く必要な補完の期間内の受理の 10-4 出願人により特定された国際調 ISA/JP 10-5 査機関

5/5

5/5 特許協力条約に基づく国際出願願書 原本(出願用) - 印刷日時 2001年04月18日 (18.04.2001) 水曜日 09時57分31秒	130997-719
10-6 調査手数料未払いにつき、国際 調査機関に調査用写しを送付し ていない	
国際事務局記入欄	
11-1 記録原本の受理の日	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03321

		<u></u>	
	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C1 H01M 2/02, 2/26, 2/30, 10,	/40	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both na	ational classification and IPC	
B. FIELD	S SEARCHED		
Int.	ocumentation searched (classification system followed Cl <sup>7</sup> H01M 2/02, 2/26, 2/30, 10,	/40	
Jits Koka	ion searched other than minimum documentation to the uyo Shinan Koho 1926-1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 ata base consulted during the international search (name	Toroku Jitsuyo Shinan K Jitsuyo Shinan Toroku K	Coho 1994-2001 Coho 1996-2001
		16 OI Gata base and, where practicable, see	ren terris useuj
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.
EX	JP 2001-155713 A (Fujimori Kogg 08 June, 2001 (08.06.01), Claims 1 to 12; Par. Nos. 0004 (Family: none)		1,2,7-9
РХ	JP 2001-84993 A (AT Battery K.I 30 March, 2001 (30.03.01), Claims 1 to 19; Par. No. 0013, (Family: none)		1,8
PX	JP 2001-59187 A (Dainippon Prin 06 March, 2001 (06.03.01), Claims 1 to 6; Par. Nos. 0006 t (Family: none)	Ì	1-11
X Y A	JP 10-312788 A (Ricoh Company, 24 November, 1998 (24.11.98), Claims 1 to 7; Par. Nos. 0007, (Family: none)		1,2,7,8,9 3-6,10,11 12
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
Special categories of cited documents:     document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance     earlier document but published on or after the international filing date		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive	
"L" docume cited to special	ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other reason (as specified)	"Y" step when the document is taken alone document of particular relevance; the c considered to involve an inventive step	claimed invention cannot be when the document is
means "P" docume	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  nt published prior to the international filing date but later priority date claimed	combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family	
11 J	ctual completion of the international search uly, 2001 (11.07.01)	Date of mailing of the international searce 24 July, 2001 (24.07	
	ailing address of the ISA/ nese Patent Office	Authorized officer	
- Calle Me		Telephone No	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03321

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim
Ÿ	JP 11-5061 A (NKK Corporation), 12 January, 1999 (12.01.99), Claims 1 to 7, etc. (Family: none)	3,10
Y	JP 11-269659 A (NKK Corporation), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims 1 to 7, etc. (Family: none)	3,10
Y	JP 61-223062 A (Toa Denka K.K.), 03 October, 1986 (03.10.86), Claim 1, etc. (Family: none)	4,11
Y	JP 54-159346 A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 17 December, 1979 (17.12.79), Claim 1, etc. (Family: none)	4,11
Y	JP 10-237047 A (Toa Denka K.K.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims 1 to 6, etc. (Family: none)	4,11
1	JP 2000-67823 A (Nippon Foil MFG Co., Ltd.), 03 March, 2000 (03.03.00), Claims 1 to 5, etc. (Family: none)	5,6